

In₂O₃ 晶体电子结构和光吸收机理研究

刘检 刘廷禹 李海心 刘凤明

Study on the electronic structures and the optical absorption mechanism of In₂O₃ crystals

Liu Jian Liu Ting-Yu Li Hai-Xin Liu Feng-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 193101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.193101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.193101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SN-分子离子的势能函数和光谱常数研究

Potential energy function and spectroscopic parameters of SN molecular ion

物理学报.2013, 62(11): 113102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.113102>

Nb XIII 离子 3d⁹4s² 3d⁹4s4p 3d⁹4p² 组态能级结构与跃迁的理论研究

Theoretical study of level structure and transitions of configurations 3d⁹4s² 3d⁹4s4p 3d⁹4p² for Nb XIII

物理学报.2013, 62(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103101>

外场作用下蒽分子的激发特性研究

Effects of external electric field on the excitation properties of anthracene molecule

物理学报.2013, 62(7): 073104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073104>

啁啾微波场中里德伯锂原子的相干激发与控制

Coherent excitation and control of Rydberg lithium atoms in a chirped microwave field

物理学报.2013, 62(1): 013101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.013101>

In₂O₃ 晶体电子结构和光吸收机理研究*

刘检 刘廷禹† 李海心 刘凤明

(上海理工大学理学院, 上海 200093)

(2015 年 4 月 26 日收到; 2015 年 6 月 1 日收到修改稿)

为了得到准确的 In₂O₃ 晶体电子结构, 本文分别采用 GGA, GGA+*U*, HSE06 的方法计算了电子结构, 并进行了 G_0W_0 修正, 通过比较计算结果, 得到 HSE06+ G_0W_0 方法计算得到的禁带宽带最接近实验结果. 在此基础上使用 Hedin 的 G_0W_0 近似方法和 Bethe-Salpeter 方程计算得到了 In₂O₃ 晶体的光学性质, 计算结果与实验结果吻合很好, 在此基础上通过对准粒子能带结构、光学跃迁矩阵和光学吸收谱的分析, 给出了 In₂O₃ 晶体的光学跃迁机理.

关键词: G_0W_0 -BSE 近似, 准粒子能带结构, 光学性质, 吸收机理

PACS: 31.10.+z, 31.15.-p

DOI: 10.7498/aps.64.193101

1 引言

方铁锰矿结构的三氧化二铟(In₂O₃)是重要的 n 型宽禁带透明导电氧化物, 具有良好的电导率和透光率, 以及高红外反射率等特性^[1,2], In₂O₃ 可应用于发光二极管(LED), 太阳能电池, 平板显示器(FDPs)和透明导电薄膜等^[3]. 因此, In₂O₃ 晶体的优异光电特性引起了科学工作者的广泛关注.

透明一般意味着该材料带隙比较大, 而导电表明该材料的带隙比较小或者没有带隙, 所以, 材料的导电性与透明性通常是相互制约的, 高透明性材料往往电导率低, 反之高导电性材料不透明. 然而, In₂O₃ 却是透明导电氧化物, 掺杂 Sn^[4,5], Ti^[6] 或者 Gd^[7] 后, 导电性可以进一步提高. In₂O₃ 这种既透明又导电的特性的物理机理引起科学工作者的浓厚兴趣.

透明和导电都与带隙有关, 因此, 国内外对 In₂O₃ 的带隙进行了大量的理论和实验研究. 实验上研究晶体的光学带隙, 通常认为吸收边光吸收的急剧上升是由直接允许跃迁引起, 只需考虑直接跃迁的作用^[8-12], 基于吸收系数与光子能量之间的

关系 $\alpha^2 \propto h\nu - E_g$ 来决定材料的光学带隙. Weiher 等^[13]由此得出 In₂O₃ 的直接带隙为 3.75 eV. 然而, Gordon 等课题组同时考虑间接允许跃迁、直接允许跃迁和直接禁戒跃迁对光吸收的贡献^[1,14,15], 表明声子对这些吸收机理有重要的作用, 并使用更精确的表达式 $(h\nu\alpha)^{[2]} \propto h\nu - E_g^{[9-12,16]}$ 来描述吸收系数和光子能量的关系, 得到了更加合理的光学带隙结果.

近年, Erhart^[17]对 In₂O₃ 的跃迁和能带结构进行了理论上的研究, 认为 Γ_8 到 Γ_1 跃迁导致强吸收. 但是此研究是基于密度泛函理论, 而众所周知, 密度泛函理论严重低估带隙^[18,19]. Erhart^[17]和 King^[20]等课题组使用 HSE 修正了带隙, 计算得到带隙为 2.93 eV, 但计算结果都依旧和实验值相差较大. 此外, Erhart 和 King 也计算 In₂O₃ 晶体的光学性质, 但没有考虑激子效应, 计算结果的可靠性也很难保证.

MBPT^[20]中的 G_0W_0 方法被广泛证明可以精确计算晶体、薄膜的电子结构和分子的电离能等性质^[21]. 这是因为 Kohn-Sham 方程计算的基态性质比较准确, 而 G_0W_0 方法用 KS 计算的特征值和轨

* 沪江基金(批准号: B14004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuyyxj@163.com

道来构造格林函数 G_0 和动力学屏蔽库仑势 W_0 . 使用 G_0W_0 [22,23] 方法来处理电子激发能可以得到较准确的电子结构. 此外, Bethe-Salpeter 方程法考虑激子效应的影响, 在研究光吸收谱、激发能、激发态动力学等光学性质上有广泛的应用前景.

为了搞清楚 In_2O_3 晶体作为透明电极的物理机理, 尽可能准确地计算得到该晶体的能带结构是关键, 尤其是带隙. 为了计算得到与实验结果接近的带隙, 本文将用 GGA, GGA+ U , HSE06 等多种方法计算电子能带结构, 并用被认为计算能带结构最准确的多体微扰理论 G_0W_0 进行修正, 通过多种方法计算结果的对比, 确定最适合该材料计算参数与计算方法. 在此基础上将采用本文采用 G_0W_0 -BSE 方法计算晶体的光学跃迁矩阵元和光学性质 [24–26]. 通过分析电子能带结构, 电子跃迁选择定则, 跃迁矩阵元和光学吸收谱给出 In_2O_3 晶体的光吸收机理.

2 计算方法

本文选取包含 40 个原子的原胞进行计算, 其晶格常数 $a = 10.117 \text{ \AA}$, 对称群为 $Ia\bar{3}$, 空间群号为 206. 所有研究的计算都采用 VASP [27,28] 软件或 WANNIER90 [29] 软件来完成. 为了验证 G_0W_0 方法在 GGA, GGA+ U 和 HSE06 基础上计算能带的准确性, 本文将用 GGA, GGA+ U , HSE06 方法计算电子能带结构, 以及在此基础上进行 G_0W_0 修正. 为了减少计算中不同参数对计算的影响, 本文所有计算采用密度泛函理论 (DFT), 基于平面波赝势 (PBE) [30], 使用广义梯度近似 (GGA) 处理交换关联能, 采用投影缀加平面波法 (PAW) [31,32] 来描述价带和导带电子波函数. 所有计算取平面波截断能为 500 eV, K 点采用 $3 \times 3 \times 3$ 网格, 以 Γ 为中心在布里渊区进行 Monkhorst-Pack 网格取样. 本文采用 GGA+ U 的计算中, 选取 $U - J = 7 \text{ eV}$. 用 HSE06 方法进行杂化泛函计算. G_0W_0 在 DFT 计算的基础上对能带进行修正. 计算采用 384 空带, 取对应于响应函数的截断能为 200 eV. BSE 计算在 G_0W_0 的基础上进行, 本文选择 12 个高价带和 12 个低导带作为激子态计算. 通过求解 BSE 方程, 计算得到 In_2O_3 的比较准确的吸收光谱. 对于 BSE 的计算, K 点数目越多, 结果越精确, 但目前采用的

K 点已达到了小组计算机的极限. 主要计算参数都做了收敛性测试.

3 计算结果与讨论

3.1 GGA+ G_0W_0 , GGA+ U + G_0W_0 和 HSE06+ G_0W_0 计算的能带结构

首先分别用 GGA, GGA+ U 和 HSE06 方法计算得到的晶体能带结构, 发现三种方法计算的能带结构导带都在 Γ 点有最小值, 价带最大值在 Γ —N 之间. GGA 计算的直接带隙和间接带隙分别为 0.9 eV 和 1.07 eV, 该计算结果远低于实验值, 这也是 DFT 作为基态理论公认的缺陷. GGA+ U 计算的直接带隙和间接带隙分别为 1.79 eV 和 1.97 eV, 考虑电子强关联效应后, 带隙有明显改善, 但仍低于实验值. HSE06 计算的直接带隙和间接带隙分别为 2.32 eV 和 2.29 eV, 利用杂化轨道理论计算得到的禁带宽度有很大改善, 这与 Hartree 方法高估禁带宽度吻合, 调节交换相关势中 Hartree 部分与 DFT 部分的比例可以得到与实验测得的禁带宽度接近的计算结果. HSE06 计算的带隙是最接近实验值的 [13,18].

本文进一步利用多体微扰理论考虑交换相干能与自我作用能之间的差作为微扰对 DFT 进行了修正. 经过 G_0W_0 修正后的电子能带结构, 计算的准确性比前文有了很大提高, 图 1 为 G_0W_0 修正后的能带结构. G_0W_0 修正后能带的导带底仍然在 Γ 点, 价带最大值出现在 Γ —N 之间, 但带隙有了很大提高.

图 1 (a) 为 GGA+ G_0W_0 计算的能带结构, 可以看到 GGA 经 G_0W_0 修正后的直接带隙为 2.29 eV, 间接带隙为 2.42 eV, GGA 计算后的能带相比, 直接带隙修正了 1.38 eV, 间接带隙修正了 1.34 eV. 与 GGA 计算的能带相比, G_0W_0 修正后能带的导带底 Γ 向上移动了 1.34 eV, 价带基本没变化 (没有在图中表示). GGA 计算的费米能级附近的价带宽度为 5.09 eV, G_0W_0 修正后提高到 5.25 eV.

图 1 (b) 为 GGA+ U + G_0W_0 计算的能带结构, 可以看到, GGA+ U 经 G_0W_0 修正后的直接带隙为 2.7 eV, 间接带隙为 2.65 eV, 与 GGA+ U 计算后的能带相比, 直接带隙修正了 0.91 eV, 间接带隙修正了 0.87 eV. 与 GGA+ U 计算的能带相比, G_0W_0 修

正后能带的导带底 Γ 向上移动了1.17 eV, 价带几乎没有移动. GGA+ U 计算的费米能级附近的价带宽度为5.37 eV, G_0W_0 修正后提高到5.51 eV.

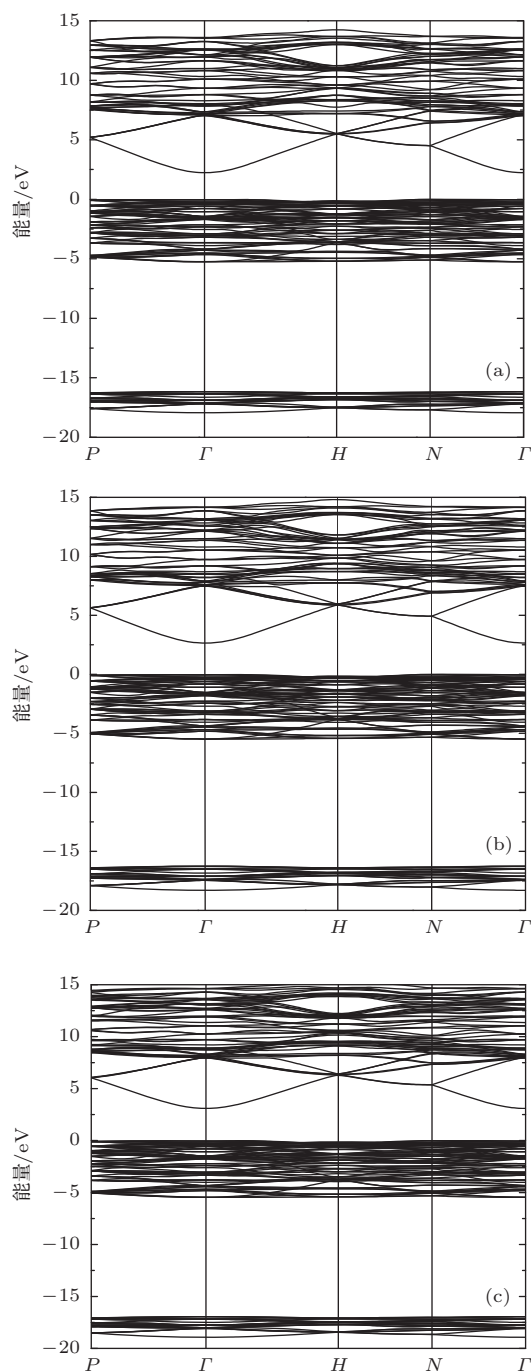


图1 (a), (b), (c) 分别为 GGA+ G_0W_0 , GGA+ U + G_0W_0 和 HSE06+ G_0W_0 计算的能带结构

Fig. 1. (a), (b), (c) are the electronic structures of the crystal obtained from GGA+ G_0W_0 , GGA+ U + G_0W_0 , and HSE06+ G_0W_0 methods.

图1(c)为HSE06+ G_0W_0 计算得到的能带结构, 可以看到, HSE06经 G_0W_0 修正后的直接带隙为3.15 eV, 间接带隙为3.09 eV, 与HSE06计算后

的能带相比, 直接带隙修正了0.83 eV, 间接带隙修正了0.80 eV. 与HSE06计算的能带相比, G_0W_0 修正后能带的导带底 Γ 向上移动了1.37 eV, 价带上移了0.57 eV. HSE06计算的费米能级附近的价带宽度为5.39 eV, G_0W_0 修正后提高到5.47 eV.

由于In原子和O原子之间的杂化, 导致 In_2O_3 能带结构非常复杂. 例如导带底能带主要由In 5s轨道占据, 该轨道与O的2s轨道杂化. 价带顶的能带主要被In 4d轨道和O 2p轨道杂化所占据. 在-11 eV到-13 eV之间出现的能带^[33], 被认为是与In 4d相关的能带, 同时价带最大值在 Γ —H之间. 但本文计算的所有能带, 都没有看到这一段能带, 且价带最大值在 Γ —N之间. 这是因为本文计算选取赝势不同, 本文赝势中In的d半芯态没有当做价态处理. 经 G_0W_0 修正后计算的带隙都得到了修正, 其中GGA修正的能量最多, GGA+ U 修正的能量次之, HSE06+ G_0W_0 修正的能量最少. 可以发现 G_0W_0 修正的能量和修正前的基态能量相关, 基态能量越低, 修正的能量越高. 同时可以发现费米能级附近带宽的变化, 也是GGA方法计算的变化最多, GGA+ U 方法计算的变化次之, HSE06+ G_0W_0 方法计算的变化最少. 在GGA+ G_0W_0 , GGA+ U + G_0W_0 和HSE06+ G_0W_0 三种方法中, 发现和HSE06+ G_0W_0 计算的带隙3.15 eV最准确, 与实验值2.5—3.75 eV符合度最高^[13,18].

3.2 复介电函数

介电函数作为沟通带间跃迁微观物理过程和固体电子结构的桥梁, 反应了固体能带结构及其各种光谱信息. In_2O_3 为直接带隙半导体, 其光谱是由能级间电子跃迁所产生的, 各个介电峰可以通过能带结构来解释. 由于 In_2O_3 晶体的空间对称性为 T_h , 因此其在 xx , yy 和 zz 三个方向的介电函数是相同的. 图2给出了由BSE方法计算的到的介电函数随光子能量变化的曲线图.

从图2中可以看到, 介电函数实部主要有D1, D2, D3, D4共4个峰, 它们对应的光子能量对应为3.86, 4.74, 5.4和6.92 eV. 在低能区介电函数实部随能量的增加而增大, 当光子能量大约为3.86 eV时达到最大值, 即峰D1. 在3.86 eV到8.53 eV范围内, 介电函数实部峰值呈现随光子能量增大而减小

的趋势,但在4.74 eV处出现弱吸收峰D2,不遵循这规律.当光子能量达到8.53 eV后,介电函数实部随着光子能量增加而增大.

从图2中可以看到,介电函数虚部主要有P1, P2, P3, P4, P5共5个峰,它们对应的光子能量对应为4.25, 4.88, 5.7, 6.22和7.2 eV,主要集中在4—8 eV内.2—4.5 eV范围内,介电函数虚部随着能量的增加而急剧增大,在大约4.25 eV处显示出强烈的吸收带边特性.当光子能量达到5.7 eV时,峰出现最大值,即峰P3.在低能区和高能区,介电函数虚部都趋向于0.

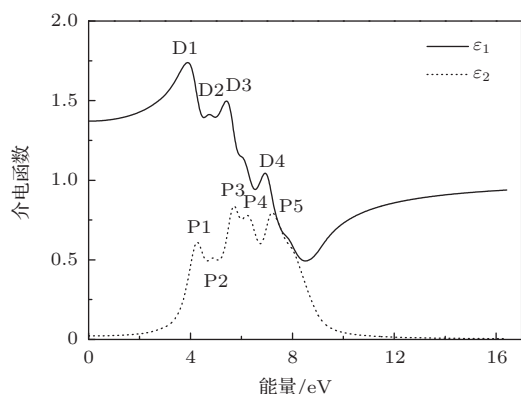


图2 BSE方法计算的复介电函数, ϵ_1 为实部(实线), ϵ_2 为虚部(虚线)

Fig. 2. Real (solid) and imaginary (dot) parts of the complex dielectric function of In_2O_3 (BSE method).

3.3 吸收光谱和吸收机理

本文在计算得到比较精确的 In_2O_3 晶体能带结构基础上,为了进一步研究光吸收的机理,采用 G_0W_0 -BSE方法,使用Tamm-Dancoff近似求解了BSE方程,计算得到 In_2O_3 电子跃迁矩阵元和光学性质.计算得到的吸收系数色散关系如图3所示,计算结果与实验结果进行了比对,可以看到在吸收边附近计算得到的吸收光谱b和实验所得吸收光谱a^[20]吻合得很好.

In_2O_3 晶体包含一个反演中心和(奇宇称)电偶极矩算符,强吸收光学跃迁只允许发生在相反的宇称之间.如图4(a)和(b)所示,导带底 Γ 点(Γ_1),有 A_g 对称性,为In 5s和O 2s杂化轨道.最靠近价带顶的 Γ (Γ_4)点,拥有 T_g 对称性,是三重简并的,为O 2p和In 4d杂化轨道.价带顶以下0.8 eV处 Γ 点(Γ_8),拥有 T_u 对称性,处于三重简并态. Γ_{10} 点,有 T_u 对称性,为O 2p轨道.

根据BSE计算得到跃迁矩阵元,跃迁矩阵元结合电子能带结构可很好地分析光吸收对应的电子跃迁机理.从计算结果中看见不同跃迁能量对应的跃迁概率差异很大,跃迁能量小于2.83 eV的区间,电子跃迁概率趋向零.在吸收边附近跃迁概率比较大的几个结果如表1所示.

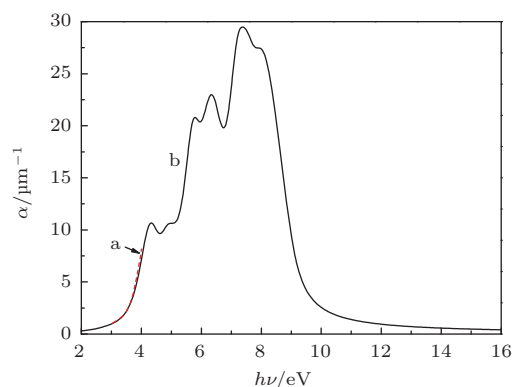


图3 (网刊彩色) BSE计算的吸收光谱,其中a为实验测得吸收光谱,b为计算所得吸收光谱

Fig. 3. (color online) The absorption spectrum of experimental results (a) and of using BSE method (b).

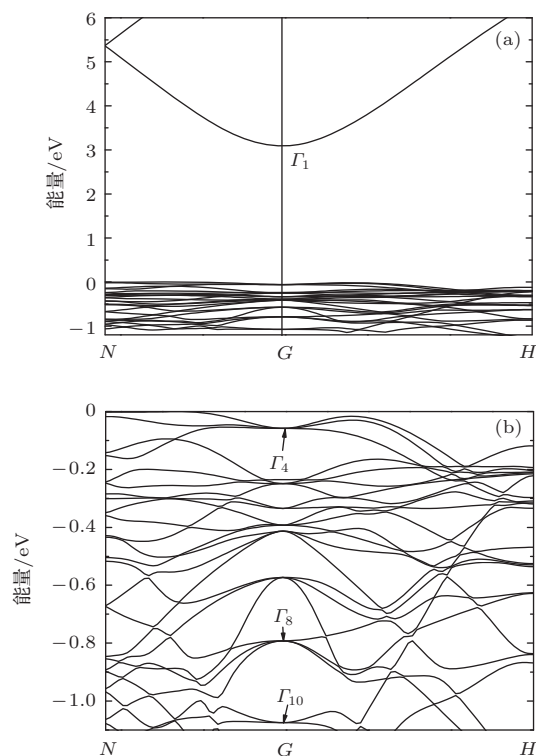


图4 (a), (b)为 In_2O_3 准粒子能带结构的精细结构(图中只描述了沿高对称点 N - G - H 的能带结构)

Fig. 4. The fine structure of quasi-particle band structures of In_2O_3 (a and b), which along high symmetry points N - G - H .

表1 由BSE计算得到的,不同跃迁能量的跃迁矩阵元
Table 1. The transition matrix elements obtained by BSE method.

跃迁能量/eV	2.83	3.824	4.09
跃迁矩阵元/a.u.	56.7	296.289	1062.837

当 $E_g = 2.83$ eV, 此时跃迁矩阵元数值为56.7 a.u.. 由Weiher等^[13]可知, 实验观察到2.75 eV处存在较弱吸收, 这和BSE计算的电子跃迁概率结果相符, 该跃迁为间接跃迁, 是从价带顶跃迁到导带底附近.

当跃迁能量为 $E_g = 3.824$ eV时, 跃迁矩阵元数值为296.289 a.u., 此跃迁对应能带结构 Γ_8 (Tu)到 Γ_1 (Ag)的跃迁, 此时带隙为3.88 eV, 该跃迁为允许直接跃迁. 由文献^[16]可知, 价带顶以下0.81 eV观察到强吸收, 对应 Γ 点为 Γ_8 , 从 Γ_8 开始有较明显的跃迁. 从文献^[17]可知, In_2O_3 晶体存在 $E_g = 3.76$ eV的较强跃迁. 此三者能量位置符合得很好, 由此表明 $E_g = 3.76$ eV的吸收跃迁是从 Γ_8 到 Γ_1 概率比较大的一种直接允许跃迁.

当跃迁能量为4.09 eV, 对应的跃迁概率很大, 跃迁矩阵元数值达到1062.837 a.u.. 此跃迁对应 Γ_{10} 到 Γ_1 的跃迁, 此时能带对应的带隙为4.167 eV. 两者能量位置符合的非常好. 而从Weiher和Novkovski^[13,16]可知, 存在 $E_g = 4.09$ eV的直接允许跃迁, 这和4.09和4.167 eV数值很接近. 表明了 $E_g = 4.09$ eV的吸收是从电子从 Γ_{10} 到 Γ_1 的直接允许跃迁, 也是该晶体吸收边上升沿的主要贡献.

BSE计算结果表明, Γ_8 — Γ_1 之间允许跃迁, 但是跃迁概率远远小于 Γ_{10} 到 Γ_1 点的跃迁概率. 这是因为 Γ_8 — Γ_1 之间, 存在3条偶宇称能带和两条奇宇称能带, 其中只有两条奇宇称能带上的电子允许跃迁到导带. 出现这种现象的其他原因是 In_2O_3 原胞中一些带的重叠, 所以造成了虚假的跃迁. 因此, 本文认为 In_2O_3 晶体光学带隙为4.167 eV, 来源于电子从 Γ_{10} 到 Γ_1 的直接允许跃迁.

4 结 论

本文基于多体微扰理论对 In_2O_3 晶体进行计算, 能得到比较准确的能带结构. 带隙为3.15 eV和

实验值符合得很好. 同时用BSE方法计算了复介电函数、复折射率以及吸收谱, 计算的吸收谱和实验结果也吻合得非常好. 通过分析吸收谱和 G_0W_0 计算的能带, 以及考虑BSE计算的跃迁矩阵元, 本文得到 In_2O_3 晶体的光吸收对应的电子跃迁微观机理. 总结前文, 可以知道, 氧化铟的透明原因是只有当 $E_g \approx 2.8, 3.8, 4.1$ eV时才存在比较大的跃迁, 吸收光的波长都在紫区或者紫外区了, 而且在紫区的 $E_g \approx 2.8$ 跃迁概率很小, 所以, 该材料在可见光范围内基本透明.

参考文献

- [1] Gordon R G 2000 *MRS Bull.* **25** 52
- [2] Hartnagel H L, Dawar A K J, Jagadish C 1995 *Semiconducting Transparent Thin Films* (Bristol: Institute of Physics Publishing) pp110–126
- [3] Hung L S, Chen C H 2002 *Mater. Sci. Eng.: R: Reports* **39** 143
- [4] Martino F, Persano L, Arima V, Pisignano D, Blyth RIR, Cingolani R, Rinaldi Ross 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085437
- [5] Zhao H X, Chen X L, Yang X, Du J, Bai L S, Chen Z, Zhao Y, Zhang X D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 056801 (in Chinese) [赵慧旭, 陈新亮, 杨旭, 杜建, 白立沙, 陈泽, 赵颖, 张晓丹 2014 物理学报 **63** 056801]
- [6] Hashimoto R, Abe Y, Nakada T 2008 *App. Phys. Express* **1** 015002
- [7] Gupta R K, Ghosh K, Mishra S R, Kahol P K 2008 *Thin Solid Films* **516** 3204
- [8] Granqvist C G, Hultåker A 2002 *Thin Solid Films* **411** 1
- [9] Murali K R, Elango P, Andavan P, Venkatachalam K 2008 *J. Mater. Sci. -Mate. in Electron.* **19** 289
- [10] Kundakci M, Gürbulak B, Doğan S, Ate A, Yildirim M 2008 *App. Phys. A* **90** 479
- [11] Bouabid K, Ihlal A, Amira Y, Sdaq A, Outzourhit A, Nouet G 2007 *The Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **40** 149
- [12] Jiang D Y, Shen D Z, Liu K W, Shan C X, Zhao Y M, Yang T, Yao B, Lu Y M, Zhang J Y 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 035002
- [13] Weiher R L, Ley R P 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 299
- [14] Saha S, Pal U, Chaudhuri A K, Rao V V, Banerjee H D 1989 *Phys. Status Solidi A* **114** 721
- [15] Galdikas A, Mironas A, Senulienc D, Šetkus A 1998 *Thin solid films* **323** 275
- [16] Novkovski N, Tanuševski A 2008 *Semicond. Sci. Technol.* **23** 095012
- [17] Walsh A, Silva J L F D, Wei S H, Körber C, Klein A, Piper L F J, Demasi A, Smith K E, Panaccione G, Torelli P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 167402
- [18] Ágoston P, Erhart P, Klein A, Albe K 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 455801
- [19] Erhart P, Klein A, Egdel R G, Albe K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 153205

- [20] King P D C, Veal T D, Fuchs F, Wang C Y, Payne D J, Bourlange A, Zhang H, Bell G R, V. Cimalla, Ambacher O, Egdell R G, Bechstedt F, McConville C F 2009 *Phys. Rev. B* **79** 205211
- [21] Luttinger J M, Ward J C 1960 *Phys. Rev.* **118** 1417
- [22] Rinke P, Schleife A, Kioupakis E, Janotti A, Rödl C, Bechstedt F, Scheffler M, Van De Walle C G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 126404
- [23] Gao S P, Zhu T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137103 (in Chinese) [高尚鹏, 祝桐 2012 物理学报 **61** 137103]
- [24] Rinke P, Janotti A, Scheffler M, Van De Walle C G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 026402
- [25] Onida G, Reining L, Rubio A 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 601
- [26] F Fuchs, C Rödl, A Schleife, F Bechstedt 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085103
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [29] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, Souza I, Vanderbilt D, Marzari N 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 685
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [32] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [33] Fuchs F, Bechstedt F 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155107

Study on the electronic structures and the optical absorption mechanism of In_2O_3 crystals*

Liu Jian Liu Ting-Yu[†] Li Hai-Xin Liu Feng-Ming

(College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(Received 26 April 2015; revised manuscript received 1 June 2015)

Abstract

Indium oxide with its wide gap is a multifunctional semiconductor material, which has gained application in many areas. Indium oxide films show high electrical property and high transparency, which have been applied in OLED display, flat-panel display, thin film solar cells, etc. However, the mechanisms of both high electrical and high transparent properties are still not clear up to now. So in this paper, the electronic structures of the In_2O_3 crystals are studied by GGA, GGA+ U , HSE06 and G_0W_0 corrections. The mechanisms of optical transition and formation of transparent electrode in In_2O_3 crystals are studied using Hedin's G_0W_0 approximation and the Bethe-Salpeter equation. The complex refractive index, complex dielectric function and optical absorption spectrum of the In_2O_3 crystal have been obtained, which are in good agreement with experimental results. By analyzing the quasi-particle band structures, optical transition matrix and optical absorption spectrum, the mechanisms of optical transition and formation of transparent electrode in In_2O_3 can be interpreted. BSE (Bethe-Salpeter equation) calculation results show that the transition from Γ_8 to Γ_1 is permitted, however, the transition probability is far less than that from Γ_{10} to Γ_1 . This is because, for Γ_8 to Γ_1 transition, there are three even symmetry bands and two odd symmetry bands, in which only the transition from two odd symmetry bands to the conduction band is permitted. Other causes for this phenomenon are that in the In_2O_3 primitive cell there exist some overlapping bands, which result in the false transition. Therefore, this work argues that in the In_2O_3 crystals optical band gap is 4.167 eV, which corresponds to the direct transition from Γ_{10} to Γ_1 . This result will help understand the mechanisms of optical transition and the transparent electrode in In_2O_3 .

Keywords: G_0W_0 -BSE method, quasi-particle band structure, optical properties, mechanism of absorption

PACS: 31.10.+z, 31.15.-p

DOI: 10.7498/aps.64.193101

* Project supported by the Hujiang Foundation, China (Grant No. B14004).

[†] Corresponding author. E-mail: liuyyxj@163.com